

KAJIAN PENGGUNAAN PATI UMBI GADUNG TERMODIFIKASI SEBAGAI SUBTITUEN CARBON BLACK PADA PEMBUATAN VULKANISAT KARET ALAM

STUDY ON THE USING MODIFIED STARCH EXTRACTED FROM DIOSCOREA HISPIDA AS CARBON BLACK SUBSTITUTENT IN NATURAL RUBBER VULCANIZED

Tri Susanto dan Hari Adi Prasetya

Balai Riset dan Standardisasi Industri Palembang
Jl Perindustrian II No 12, Sukarami, Palembang, 30152
e-mail: 3trisusanto87@gmail.com

Diterima: 14 Juni 2016; Direvisi: 21 Juli 2016 – 29 Agustus 2016; Disetujui: 17 November 2016

Abstrak

Telah dilakukan penelitian modifikasi ekstrak pati umbi gadung sebagai substituen parsial Carbon Black (CB) dalam pembuatan vulkanisat karet alam. Tahapan penelitian meliputi ekstraksi pati dari umbi gadung, pembuatan komposit lateks alam dengan variasi 3 *coupling agent* yaitu Resorcinol Formaldehid, Si-69 dan KH-792, pembuatan komposit lateks dengan pati termodifikasi dan dilanjutkan dengan pembuatan vulkanisat lateks alam dengan variasi jumlah CB dan pati termodifikasi (0,5,10,15, dan 20phr). *Yield* ekstraksi pati dari umbi gadung adalah sebesar 13% *dried based*. Berdasarkan hasil uji sifat mekanik fisik, komposit NR starch dengan *coupling agent* RF bersifat lebih baik jika dibandingkan dengan Si-69 dan KH-792. *Carbon Black* yang dapat tersubstitusi oleh *starch* gadung termodifikasi RF (SRF) dalam pembuatan vulkanisat NR adalah sebanyak 10phr dengan kualitas yang sama dengan pasaran. Vulkanisat tersebut mempunyai karakteristik kekerasan: 50-53 Shore A, kuat tarik: 109 Mpa, modulus 300% dengan nilai 65, perpanjangan putus: 470%, ketahanan sobek: 21 Kg/cm dan pampatan tetap sekitar 30%.

Kata kunci : Pati Gadung, Komposit NR-Starch, substituen parsial CB

Abstract

Research on modifying starch extracted from *Dioscorea hispida* Denst, the using it as carbon black partial substitute in natural rubber compounding has been done. The stages of this research including 1) starch extraction from *Dioscorea hispida* Denst tuber, 2) composite compounding of Latex NR with starch that has been modified using 3 bonding agents namely Resorcinol Formaldehyde (RF), Si-69 and KH-792, and 3) natural rubber compounding using modified starch with modifier RF (SRF) to substitute carbon black as 0,5,10,15, and 20 phr. The yield of the starch extraction was 13% weight dried based. The test results of mechanical properties of NR-Starch composite showed that RF was better bonding agent than either Si-69 or KH 792. It is recommended to only substitute 10phr CB using SRF in the same amount to get the similar quality as rubber vulcanized in market. The vulcanized NR-SRF had properties as followed: hardness: 50-53 Shore A, tensile strength: 109 MPa, 300% modulus: 65, elongation at break: 470%, tear resistance: 21 Kg / cm and compression set approximately 30%.

Keywords: *Dioscorea Hispida* Denst starch, NR-Starch Composite, Carbon Black substitute

PENDAHULUAN

Carbon Black (CB) mempunyai peran penting sebagai *filler* penguat dalam industri karet, dalam pembuatan kompon karet hampir 20-25% volume karet menggunakan CB untuk peningkatan major sifat fisik dan mekanik barang karet yang dihasilkan (Arroyo,

Lopez-Manchado, & Herrero, 2003; Medalia, 1978). Kebutuhan CB untuk industri karet dunia semakin meningkat. Sementara, dalam rangka pengembangan industri hilir karet di Indonesia, negara harus mengimpor CB yang jumlah dan harganya semakin naik per tahun (Cifriadi & Kinasih, 2014; Rivai & Erhandy, 2013). Disisi lain, CB adalah turunan sumber

minyak, dimana cadangan minyak bumi yang makin menipis. Oleh karena itu diperlukan suatu terobosan untuk mencari substituen CB yang terbaru, murah, melimpah dan ramah lingkungan sehingga dapat mengurangi angka ketergantungan CB pada aplikasi di industri karet.

Pembuatan kompon karet adalah pencampuran polimer dengan bahan kimia, yang salah satunya adalah *filler* baik penguat ataupun sebatas pada pengisi saja. Penelitian tentang penggantian CB sebagai *filler reinforcement* telah banyak dikembangkan seperti penggunaan arang dari biomassa lignin (Setua, Shukla, Nigam, Singh, & Mathur, 2000), carbon dari sekam padi (Sae-Oui, Rakdee, & Thanmathorn, 2002), abu *bagasse*/ampas tebu (Kanking, Niltui, Wimolmala, & Sombatsompop, 2012), lignin biomassa (Setua et al., 2000), golongan mineral seperti montmorillonite (Arroyo et al., 2003). Selain itu, penelitian tentang substitusi CB dengan biokomposit pati juga telah dikembangkan pada pembuatan kompon karet menggunakan komposit SBR-Starch meliputi pati sago (Afiq & Azura, 2013; Sharma et al., 2001), pati kentang (Rajisha, Maria, Pothan, Ahmad, & Thomas, 2014), pati jagung (Angellier, Molina-Boisseau, & Dufresne, 2006). Walaupun pati dapat terbaru, akan tetapi pati yang digunakan adalah sumber karbohidrat pangan, dimana kebutuhan pangan adalah prioritas program pemenuhan kebutuhan dibandingkan dengan industri pendukung produk hilir karet. Oleh karena itu, perlu dikaji lebih dalam penggunaan pati yang terekstrak dari umbi non pangan sebagai bahan pengisi alternatif pada pembuatan polimer. Trend penelitian pati untuk *filler* lebih kearah polimer *self degradation* pada plastic atau polimer lainnya (Lu, Xiao, & Xu, 2009). Walaupun demikian, berdasarkan penelitian oleh (Afiq and Azura (2013); Ashri et al., 2014; Peterson, 2012; Rajisha et al., 2014; Taghvaei-

Ganjali, Motiee, Shakeri, & Abbasian, 2010) dikemukakan bahwa pati dapat dimanfaatkan sebagai bahan pengisi dengan memodifikasi komposit karet dengan patinya menggunakan *coupling agents / bonding compounds* seperti Phenolic Formaldehid, Formalin, Resorcinol Formaldehid dan beberapa golongan surfaktan silane. Taghvaei-Ganjali et al. (2010) mengungkapkan bahwa coupling agent campuran KH-792 dan RF adalah cukup efektif dalam pembuatan komposit *Stirene Butadiene Rubber* dengan pati sago, sementara itu Rajisha et al. (2014) juga menemukan bahwa komposit pati termodifikasi RF dengan SBR dengan teknik pencampuran insitu dapat mempertahankan sifat mekanik fisiknya. Dapat dikatakan bahwa peran penting pati adalah pada komposisi amilosa dan amilopektin yang terekstrak dari pati. Penelitian lain mengungkapkan bahwa ratio Amilopektin dan Amilosa berpengaruh positif terhadap proses *rubberization filler*, dimana semakin tinggi amilopektin akan menghasilkan sifat mekanik fisik terutama *hardness*, *tensile strength* dan *elongation at break* semakin bagus (Taghvaei-Ganjali et al., 2010). Hal tersebut dikarenakan struktur rantai bercabang dan berjaring yang mendukung terbentuknya ikatan silang antara *amilopektin* dengan polimer karet (Nakason, Kaesman, Homsin, & Kiatkamjornwong, 2001; Y. P. Wu, Ji, Qi, Wang, & Zhang, 2004).

Mengingat pati yang telah dimanfaatkan berasal dari bahan pangan, maka penelitian ini ditujukan untuk pemanfaatan pati umbi gadung. Umbi *Dioscorea hispida* Dennst (*D. Hispida*) tidak efisien digunakan untuk bahan pangan, akan tetapi lebih banyak digunakan untuk bahan non pangan seperti pengental getah oleh masyarakat perkebunan karet, sebagai insektisida, dan lain-lain (Ashri et al., 2014; Kumoro, Retnowati, & Budiayati, 2012). Hal ini dikarenakan, umbi ini mengandung

senyawa beracun *Dioscorin* yang bersifat toksik terhadap tubuh manusia. Mengingat potensi dan ketersediaan umbi gadung yang cukup tinggi di wilayah Indonesia, alternatif pemanfaatan pati gadung untuk meningkatkan nilai jual dan nilai guna perlu dieksploitasi ke arah non pangan. Berdasarkan hasil penelitian Ashri et al. (2014) gadung dapat diekstrak patinya hingga 45% w dan *pati* ini mengandung kadar pati (amilosa dan amilopektin) yang tinggi walaupun masih lebih rendah bila dibandingkan dengan sagu dan singkong.

Penelitian tentang pembuatan komposit NR-*starch* sangat terbatas, terlebih lagi pati yang diekstrak dari umbi gadung belum banyak. Sehingga perlu dilakukan kajian penggunaannya dengan berbagai *coupling agents*. Penelitian dilakukan melalui uji kemampuan *coupling agents* seperti KH-792, Surfaktan Silane Si-69 dan Resorcinol Formaldehid sebagai pembentuk ikatan silang antara *pati D Hispida* dengan *isoprene* (lateks NR).

Penelitian ini meliputi pemanfaatan pati yang terekstrak dari umbi gadung sebagai bahan pengisi penguat pada pembuatan vulkanisat NR, pemilihan *coupling agent* yang baik untuk memodifikasi pati umbi gadung, pembuatan komposit lateks karet alam dengan pati termodifikasi dan pembuatan vulkanisat karet.

Hasil penelitian berupa data formula vulkanisat NR dengan Pati Termodifikasi sebagai substituent parsial CB diharapkan dapat berkontribusi pada pengembangan teknologi material biokomposit untuk industri karet terutama barang jadi karet berbasis karet alam.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Lateks alam pekat (NR) 55-60% KKK, Umbi Gadung, Resorcinol, Formaldehyde, Silane Surfactants Si-69, KH-792, NaCl, Asam Stearat, Butil Hidroxy Toluene, Colloidal Sulphur, Insoluble Sulphur, Zinc

Oxide, ZDBC, Carbon Black N550, TMQ, MBTS, Parafin Oil, Parafin Wax.

Peralatan

Extractor tank, Oven, Ayakan Retch Siever, *Open mill*, *Pressing rubber*, *Cutting scrub*, neraca analitis, *Grinder*, *Glassware*, timbangan mettler p210 kapasitas 1200 g.

Prosedur Penelitian

Ekstraksi Pati Umbi Gadung

Umbi gadung dikupas kemudian diparut. Setelah itu, bubur (*pulp*) dilarutkan dalam akuades hingga terlarut sempurna. Kemudian, *slurry* diaduk dalam *extractor tank* selama kurang lebih 30 menit dan disaring menggunakan saringan tipis. *Filtrat* dibiarkan selama 15 jam untuk mengendapkan *pati*. *Supernatant* di buang dan *pati* dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam. Pati dihaluskan kemudian diayak dengan ukuran partikel 100 mesh.

Modifikasi Pati Gadung dengan Si-69, KH 792 Dan RF.

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui *coupling agent* pati gadung yang memberikan efek positif pada pkomposit karet alam (NR). Kompon karet dibuat sesuai dengan formula pada Tabel 1, dengan 2 kali pengulangan. Penentuan *coupling agent* yang paling sesuai dianalisa dari hasil uji sifat mekanik fisiknya.

Tahapan yang lebih detail adalah sebagai berikut:

- a. Preparasi pasta pati gadung.
Sebanyak 2% *suspense* pati gadung disiapkan dengan pengadukan mekanik secara cepat pada *water bath* pada suhu 95°C selama 30 menit sampai suspensi menjadi transparan.
- b. Komposit Karet Alam dan pati gadung.
Pasta pati gadung ditambahkan dalam lateks alam dan diaduk secara cepat selama 30 menit pada suhu kamar, 1,0-1,5% larutan CaCl_2 digunakan untuk

mengkoagulasi campuran. Campuran lateks yang sudah menggumpal dicuci dengan air dan dikeringkan dalam oven dalam suhu 80°C selama 18 jam sampai kelembaban minimalnya 2% w. Keunggulan dari metode pembuatan komposit ini adalah dapat meningkatkan abrasi resistance komposit yang dihasilkan (Afiq & Azura, 2013; Rajisha et al., 2014)

c. Vulkanisasi.

Bahan pemvulkanisasi dan bahan tambahan lain digabungkan kedalam SBR/Starch digiling dengan dengan roll mill pada suhu 50-60 °C dengan prosedur standard dan komposisi seperti tabel 1.

d. Modifikasi pati gadung dengan RF.

Reaktan Resorcinol: Formaldehid 1:3 (*weight*) dilarutkan dalam air, kemudian ditambahkan larutan NaOH sampai pHnya mencapai 9. Larutan ini ditambahkan dalam pasta pati, dilanjutkan dengan pengadukan pada suhu 90-95°C selama kurang lebih setengah jam. Perbandingan pati gadung dan RF yang dilakukan adalah 25:3 (berat) untuk semua kompon.

e. Modifikasi pati gadung dengan surfactant Silane/ Si-69.

Coupling agent Si-69 dicampurkan dengan campuran karet alam dan pati gadung sebelum penambahan bahan kimia tambahan lain. Kompon divulkanisasi pada t90 pada suhu 150°C.

f. Modifikasi pati gadung dengan KH 792.

Coupling agent KH 792 ditimbang sesuai dengan Table 1 kemudian dicampurkan dengan hasil campuran lateks tahap b pada saat penggilingan di *roll mill*.

Table 1. Formula Modifikasi Pati Gadung dengan Si-69, RF, KH-792

Bahan	NR (phr)	NR/ Starch (phr)			
		No	Si-69	RF	KH-792
Lateks Alam	100	100	100	100	100
Pati Gadung	-	10	10	10	10
Asam Stearat	1	1.0	1.0	1.0	1.0
Antioxidant BHT	1	1.0	1.0	1.0	1.0
Colloidal Sulfur	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
ZnO	3	3	3	3	3
ZDBC	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Si-69	-	-	3.0	-	-
RF	-	-	-	1.2	-
KH-792	-	-	-	-	3.0

Pembuatan Vulkanisat NR menggunakan Pati Termodifikasi

Setelah diketahui *coupling agent* yang paling sesuai dalam pembuatan komposit NR-pati gadung yaitu berdasarkan pada hasil uji mekanik fisik kompon karet pada Tabel 3, kemudian dilanjutkan dengan pembuatan kompon karet. Tahapan penelitian ini bertujuan untuk mengetahui jumlah CB yang dapat disubstitusi oleh pati gadung termodifikasi tanpa mengurangi sifat mekanik fisiknya. Proses pembuatan vulkanisat mengacu pada prosedur (Medalia, 1978) sesuai formula seperti Tabel 2 dan dilakukan 2 kali pengulangan.

Pengujian Vulkanisat Karet

Untuk mengetahui sifat mekanik fisik dari vulkanisat karet yang dihasilkan pada tiap perlakuan percobaan maka dilakukan pengujian meliputi: *rotorless rheometer* sesuai dengan metode uji ASTM D5289, *hardness* sesuai dengan ASTM D2249, *tensile strength* sesuai dengan ASTM D412, modulus sesuai dengan ASTM D412, *elongation at break* sesuai dengan ASTM D412, *tear*

resistance sesuai dengan ASTM D624, dan *compression set after ageing 22 hours, 70°C* sesuai ASTM D395. Data hasil uji yang disajikan merupakan rata-rata dari pengulangan yang dilakukan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Ekstraksi Pati Dari Umbi Gadung

Yield proses ekstraksi umbi gadung menggunakan air adalah sekitar 13% *dried based*. Pati umbi gadung mengandung amilosa sebesar 19-20% db, *crude fibre* 2,39%, gula bebas sebagai glukosa sebesar 120 ppm. Pati bersifat hidrofilik, dapat terdegradasi, dan membutuhkan biaya preparasi yang rendah dalam proses ekstraksinya. Pati merupakan bio polimer alam yang terdiri dari amilosa dan amilopektin, dimana pati memiliki kekurangan yaitu *biodegradable* yang mudah terurai dan penggunaannya dibatasi untuk cadangan kebutuhan pangan di dunia. Amilosa dan amilopektin

yang terkandung dalam pati adalah senyawa kunci penting dalam *rubberization filler*. Amilosa adalah rantai linear, *amorf* yang terikat satu sama lain oleh ikatan $\alpha(1,4)$, sedangkan amilopektin adalah sebagai struktur cabang dengan ikatan tambahan $\beta(1,6)$ yang bersifat kristalin (Ashri et al., 2014). Pati dari umbi gadung mengandung amilosa yang cukup tinggi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pati *filler* dalam rubber compounding. Untuk meminimalisir sifat *degradable* dan mempertahankan sifat mekanik fisiknya yaitu dengan meningkatkan jumlah ikatan silang antara isoprene dengan matriks amilosa dan amilopektin dalam komposit NR, maka pati dimodifikasi dengan *coupling agent* tertentu, dalam penelitian ini ditambahkan varian RF, KH792 dan Si69. Sedangkan, untuk memperbaiki homogenitas dan struktur permukaan komposit maka pati dihaluskan hingga ukuran partikel sekitar 100 mesh (sesuai dengan ukuran CB pada umumnya).

Tabel 2. Formulasi Vulkanisat Karet menggunakan Pati Termodifikasi Sebagai Subtituen Parsial CB

NO	CB: Pati Gadung Termodifikasi	60:0	55:5	50:10	45:15	40:20
		phr	Phr	phr	phr	phr
1	NR/ Lateks	100	100	100	100	100
2	Carbon Black N550	60	55	50	45	40
3	Pati Gadung Termodifikasi	0	5	10	15	20
4	ZnO	3	3	3	3	3
5	Asam Stearat	2	2	2	2	2
6	TMQ	2	2	2	2	2
7	MBTS	1	1	1	1	1
8	Parafinic Oil	3	3	3	3	3
9	Insoluble Sulphur	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
10	Parafin Wax	1	1	1	1	1
11	BHT	1	1	1	1	1

Bagaimanapun, ukuran partikel pati adalah diluar jangkauan *reinforcement filler* seperti silica murni maupun CB, dengan kata lain pati dapat dimanfaatkan sebagai *filler nonreinforcement*. Hal tersebut dikarenakan ukuran partikelnya tidak dapat membentuk ikatan sulfur atau ikatan lain yang saling menguatkan dengan polimer karet (Nakason et al., 2001). Disisi lain, amilopektin dan amilosa kaya akan gugus hidroksil dari monomer penyusunnya yang menyebabkan pati mempunyai kepolaran yang cukup tinggi. Hal tersebut berdampak pada interaksi yang lemah antara polimer rubber non polar seperti Natural Rubber/ Isoprene dengan pati, sehingga dalam proses dispersi akan sangat sulit terbentuk campuran homogen antara polimer dan pati (Liu, Shao, & Jia, 2008). Oleh karena itu, dalam proses pemanfaatan pati ini perlu ditambahkan bonding agent yang karakteristiknya sesuai dengan jenis senyawa polimer karet.

Filler yang ideal mempunyai gaya adhesi permukaan yang kuat, ukuran partikel yang sangat kecil dan ringan. Sementara, sifat pati dengan gaya adhesi permukaan yang lemah menjadi alasan mengapa bahan pengisi pati selama ini belum berkembang. Padahal, mengingat struktur dari amilosa dan amilopektin yang kompleks dan bercabang dapat dijadikan sebagai jembatan dan jaringan untuk membuat ikatan sulfur dengan yang lain menjadi lebih kuat (Y.-P. Wu, Qi, Liang, & Zhang, 2006; Y. P. Wu et al., 2004). Untuk mengatasi hal tersebut maka dalam penelitian ini dilakukan *latex compounding method* dengan pencampuran yang dilakukan secara *insitu*, hal ini dilakukan dengan mendispersi pati dan latex hingga homogen (Y. P. Wu et al., 2004). Air merupakan medium yang bagus untuk mendisosiasikan ikatan hidrogen dalam pati dan kebanyakan polimer karet berada dalam bentuk lateks, sehingga pencampuran lebih homogen. Dengan

latex compounding method kita bisa mendapatkan ukuran yang lebih kecil dan dispersi yang lebih halus dari granula pati, sehingga sifat mekanik dari komposit polimer ini dapat ditingkatkan.

Pengaruh *Coupling Agent* KH-792, RF, Si-69 untuk Modifikasi Pati Gadung dalam Pembuatan Komposit Lateks Alam.

Untuk mendapatkan efek *reinforcement* yang ideal, beberapa modifikasi pati didesain dan kemudian dibandingkan sifat mekanik fisiknya. Pembuatan komposit lateks alam dengan pati umbi gadung (komposit NR-Starch) dilakukan sesuai dengan prosedur kerja dan formula pada Tabel 1.

Komposit NR-Starch dibuat dengan compounding 100phr lateks alam (60%DRC) dan 10phr pati ekstrak umbi gadung. Tabel 3 menunjukkan hasil uji sifat mekanik fisik dari komposit dengan variasi tanpa dan menggunakan 3 jenis *bonding agents*. Penambahan 10 phr pati tanpa modifikasi ke dalam 100phr lateks NR menghasilkan komposit NR-Starch dengan karakteristik yang berbeda tidak signifikan dibanding dengan lateks NR murni. Terdapat beberapa perubahan yaitu kenaikan kekerasan, *tear strength* tetapi tidak signifikan, sementara *elongation at break* menurun drastis dari 641% menjadi 531%. Hal ini menunjukkan bahwa pati tanpa modifikasi akan hanya menjadi *filler non reinforcement* yang hanya menambah berat dan isi dari komposit yang didapat tetapi tidak membentuk ikatan silang maupun jaringan matriks isoprene dengan amilosa/ amilopektin. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian oleh (Angellier et al. (2006); Liu et al., 2008). Penjelasan lain terkait dengan fenomena tersebut yaitu NR adalah rubber polimer dengan sifat hidrofil, sementara pati dengan gugus hidroksil di permukaan amilosa dan amilopektinnya cenderung mempunyai sifat hidrofilik atau sifat ekstrim polar,

maka dalam pencampuran latexnya akan saling mensolvasi, sehingga akan mempercepat homogenisasi (Afiq & Azura, 2013; Peterson, 2012; Y. P. Wu et al., 2004). Hal ini diperkuat dengan perbandingan hasil uji parameter NR murni dan komposit NR-Starch, kekerasan 47 Shore A menjadi 46 Shore A, stress 300% dari 1,2 MPa menjadi 1,5 MPa, tear strength 10 KN/m menjadi 18KN/m, dengan kata lain tanpa modifikasi pati ke dalam pembuatan komposit NR-pati justru akan menurunkan sifat fisik mekaniknya.

Bonding agents seperti Si-69, KH-792 dan RF digunakan sebagai *compatibilizer* antara pati yang mempunyai gugus polar ekstrim dan NR yang hidrofil. Dengan penambahan berat yang sama yaitu 3 phr Si-69 yang dicampur dengan 10 phr *pati* terjadi perubahan *tensile strength* yang cukup signifikan yaitu dari 2,4 MPa menjadi 4,2 Mpa. Sedangkan, untuk penggunaan KH-792 dan RF perubahan *tensile strength*

sangat signifikan yaitu menjadi 7,6 MPa untuk KH792 bahkan untuk RF perubahannya cukup drastis menjadi hampir 6 kali lipat peningkatan yaitu sebesar 12,7 MPa. Hal ini menunjukkan bahwa dalam konteks *tensile strength*, KH-792 lebih efisien dibandingkan Si-69, efek modifikasi dalam penguatan *pati* dalam komposit NR KH-792 lebih atraktif dan menghasilkan nilai *tensile strength* yang lebih tinggi. Perbedaan *reinforcement* oleh surfaktan silane didasarkan pada strukturnya, karena isoprena adalah hidrofob yang tidak kompatibel dengan pati yang hidrofil, maka *coupling agent* dibutuhkan untuk bertindak sebagai jembatan penghubung antara NR dan pati. Oleh karena itu, *coupling agent* harus mempunyai 2 sisi yaitu hidropob dan hidrofil. Dalam hal ini, RF bertindak sebagai jembatan penghubung sekaligus pengikat yang jauh lebih efektif untuk meningkatkan nilai *tensile strength*.

Tabel 3. Sifat Mekanik Fisik NR & Komposit NR-Starch (100/10) dengan Varian *Coupling Agents*.

Sample	NR	NR/ Starch (100/10)phr			
		No Modifier	Si-69	KH-792	RF
<i>Hardness, Shore A</i>	44	48	53	60	66
<i>Stress 300% strain, MPa</i>	1.2	1.5	1.9	2.8	2.2
<i>Tensile Strength, MPa</i>	2.4	3.6	4.2	7.6	12.7
<i>Elongation at Break, %</i>	641	531	664	765	750
<i>Permanent Set, %</i>	9	8	5	13	23
<i>Tear Strength, kN/m</i>	10	18	23	28	25

Si-69 dengan gugus etoksida di ujung strukturnya tidak dapat berinteraksi secara bagus dengan partikel pati, sehingga Si-69 memberikan efek yang tidak begitu signifikan untuk *elongation at break*, *tensile strength* dan *tear strength*, dimana 3 sifat fisika mekanik tersebut sangat dipengaruhi oleh *reinforcing agent* yang berikatan dalam komposit, bukan sekadar pengisi saja. KH-792 mempunyai gugus amina yang

dapat berinteraksi secara kuat dengan partikel *pati* melalui pembentukan ikatan hidrogen, terlebih lagi 2 gugus amina dapat membantu dalam hal situs *crosslinking* selama vulkanisasi dan menaikkan adhesi permukaan, oleh karena itu KH-792 adalah *coupling agent* yang lebih bagus dibandingkan dengan Si-69 (Wang et al., 2009). Hal tersebut dikuatkan dengan nilai *permanent set* dan *elongation at break* pada kedua

penggunaan *modifier* berbeda secara signifikan. RF dapat membentuk ikatan silang dengan pati dikarenakan keduanya mempunyai kepolaran yang hampir sama. Penggunaan 1,2 phr RF pada modifikasi 10phr pati, *tensile strength* naik menjadi hampir 4 kali lipat. Dalam pembuatan RF, 1 mol resorcinol di reaksikan dengan 3 mol formaldehida sehingga akan terbentuk 1 mol oligomer dengan 5 gugus hidroksil, gugus benzena pada oligomer kompatibel dengan cis, poly-isoprena, sementara gugus hidroksilnya dapat berinteraksi lebih kuat membentuk ikatan hidrogen dengan amilosa dan amilopektin dalam pati. Oligomer tersebut dapat menjembatani partikel pati dengan makromolekul NR (Y.-P. Wu et al., 2006). Dari sisi blending dan compounding, RF diduga meningkatkan kehalusan dan homogenitas pati dalam matriks cis-poliisoprena.

Berdasarkan analisa hasil uji sifat mekanik fisik, RF adalah *modifier* yang memberikan dampak lebih positif

terhadap peningkatan sifat dari komposit NR dibandingkan KH-792 dan Si-69. Oleh karena itu, pengujian substitusi parsial CB dengan pati termodifikasi maka dilakukan dengan modifiers RF. Dalam hal ini *Starch Modified by RF* (SRF) diujicobakan untuk mengetahui jumlah CB yang dapat tersubstitusi dalam pembuatan vulkanisat karet NR.

Sifat Mekanik Fisik Vulkanisat NR-SRF.

Untuk mengetahui pengaruh penggantian CB dengan SRF dilakukan sesuai dengan formulasi yang ada di Tabel 2. Vulkanisat dibuat melalui tahapan pembuatan komposit *NR-Starch* terlebih dahulu yaitu dengan memvariasikan jumlah phr pati yang digunakan, kemudian dilanjutkan dengan *rubber compounding* dengan menambahkan pelunak, pencepat, pengisi dan bahan kimia lain sesuai Tabel 2 sesuai prosedur standard, sehingga didapatkan vulkanisat karet.

Tabel 4. Sifat Mekanik Fisik Komposit *NR-Starch* dengan varian CB/SRF

Sample	Komposit NR/ Starch (phr)				
CB:SRF (phr:phr)	60:0	55:5	50:10	45:15	40:20
<i>Rotorless Rheometer</i>					
- <i>ML</i>	0.46	0.35	0.28	0.20	0.12
- <i>MH</i>	10.47	9.24	8.11	7.46	5.64
- <i>tc 10</i>	1:14	1:12	1:10	1:09	1:09
- <i>tc 90</i>	4:25	4:10	4:08	4:21	4:25
<i>Hardness, Shore A</i>	53-55	50-52	50-53	47-50	45-47

Hasil uji sifat mekanik fisik dari vulkanisat karet disajikan pada tabel 4. Vulkanisasi dilakukan dan ditentukan cure time waktu yang dibutuhkan untuk pemasakan optimum pada suhu 150°C dibawah tekanan 15 Mpa menggunakan *Rotorless Rheometer*. *ML* mengindikasikan minimum torque dan *MH* adalah maksimum torque yang mengindikasikan derajat vulkanisasi/ densitas *cross linking* dalam polimer vulkanisat karet. *Cure time* diindikasikan dengan *tc90* adalah waktu optimum pemasakan 90% komposit pada suhu 150°C dibawah tekanan 15 Mpa. Dari

hasil 5 sampel, nilai *tc10* maupun *tc90* adalah berbeda tidak signifikan yaitu sekitar 1 dan 4. NR (*cis 1-4 polyisoprene*) mempunyai struktur *amor*, dimana ikatan silang akan terbentuk karena ketidakaturan susunan molekul – molekulnya, sehingga vulkanisasi dengan beberapa donor elektron semisal sulfur akan dapat meningkatkan sifat fisik dan mekanik kompon tersebut. Dapat dikatakan bahwa penggantian CB dengan SRF baik pada jumlah tertentu tidak memberikan efek yang signifikan terhadap pola vulkanisasi vulkanisat NR-SRF. Sedangkan derajat *cross linking*

dalam penggantian CB menggunakan SRF tidak berbeda begitu signifikan, hal ini ditunjukkan dengan nilai ML dan MH pada kisaran yang sama. Akan tetapi, berdasarkan *trend* nilai MH dan ML, dapat diimplikasikan bahwa densitas cross linking semakin menurun dengan bertambahnya jumlah SRF yang menggantikan *filler reinforcement* berupa CB dalam pembuatan vulkanisat karet NR.

Kekerasan Vulkanisat NR-SRF

Berdasarkan hasil uji pada Tabel 4, substitusi parsial CB dengan SRF menunjukkan adanya perubahan nilai kekerasan kompon karet SBR. Semakin banyak SRF yang dicampurkan kedalam vulkanisat NR, kekerasan cenderung semakin menurun. Hal ini dikarenakan jumlah CB dalam komposit semakin menurun sebanyak 5phr untuk tiap variasi perlakuan yang dilakukan. Kekerasan vulkanisat NR dengan 60phr CB adalah sekitar 53-55 ShoreA, untuk CB:SRF 55:5 phr adalah 50-52 ShoreA dan akan menurun seterusnya sesuai dengan penambahan jumlah SRF.

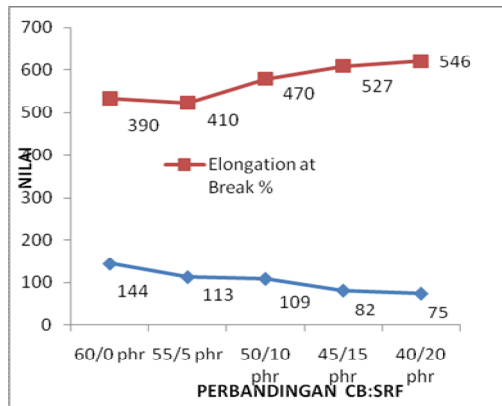
Hasil yang serupa juga ditemukan pada penelitian (Liu et al., 2008) yang mana menjelaskan bahwa kekerasan vulkanisat karet dipengaruhi oleh adanya jumlah optimum dari penambahan bahan pengisi penguat yang akan meningkatkan kekerasan. Efek penguatan bahan pengisi tersebut ditentukan oleh ukuran partikel, keadaan permukaan, bentuk, kehalusan butiran dan kerataan penyebaran/ disperse. CB mempunyai ukuran partikel lebih kecil, padat dengan struktur lebih tinggi, sehingga interaksi CB dengan molekul karet dalam matriks polimer mampu membuat vulkanisat bersifat kaku dan keras (Medalia, 1978). Gugus gugus didalam CB dapat membentuk ikatan silang sulfur maupun gaya Van Der Waals yang didukung dengan luas permukaan CB yang berlimpah maka menurunnya jumlah CB akan berakibat pada menurunnya kekerasan, mengingat pati terikat ke 1-4 cis isoprene hanya terikat melalui *coupling agent* resorcinol

formaldehid yang mempunyai gugus hidrofil dan hidrofob, sehingga untuk ikatan silang vulkanisasinya tidak sekuat dengan CB yang dapat masuk ke dalam polimer rantai NR

Elongation at Break dan *Tensile Strength* Vulkanisat NR-SRF

Hasil uji vulkanisat NR-SRF ditunjukkan pada Gambar 1. Vulkanisat kompon karet dengan menggunakan CB sebanyak 60phr mempunyai *elongation at break* yaitu sebesar 390 % dan *tensile strength* yaitu sebesar 144Mpa. Semakin besarnya penambahan SRF berpengaruh semakin menurunnya *tensile strength* karena densitas dari ikatan silang CB-NR dalam proses semakin menurun. Berbeda dengan *elongation at break* yang nilainya semakin naik, untuk penambahan SRF kedalam komposit NR. Pola perubahan ini dikarenakan adanya kenaikan fleksibilitas dari jaringan polimer yang disebabkan oleh masuknya amilosa dan amilopektin dengan struktur bercabangnya yang sangat berlimpah sehingga efek pati pada elastisitas karet sebagai *filler* muncul.

Nilai *tensile strength* punya kecenderungan untuk turun dikarenakan efek elastisitas naik dengan menurunnya jumlah filler reinforcement. Menurut (Liu et al. (2008); Medalia, 1978; Sae-Oui et al., 2002), *Tensile strength* dan *elongation at break* adalah sifat utama dari kompon karet yang merupakan manifestasi dari densitas ikatan silang dalam kompon dan keberhasilan filler untuk dapat terinkorporasi ke dalam kompon, *filler reinforcement* akan menguatkan kompon karet sedangkan *non reinforcement filler* akan menurunkan sifat mekanik penguatan kompon karet. Sehingga densitas ikatan silang yang tinggi akan menaikkan *tensile strength* dan *elongation at break*. *Elongation at break* menggambarkan kekuatan dan kekenyalan karet dan menunjukkan bahwa vulkanisat karet semakin elastis.



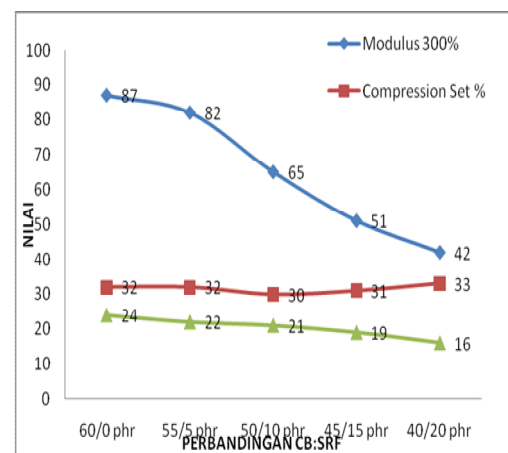
Gambar 1. Hasil Uji *Elongation at Break* dan *Tensile Strength* Vulkanisat Karet dengan Variasi Jumlah CB:SRF

Modulus, Tear Resistance dan Compression Set

Gambar 2 menunjukkan hasil uji vulkanisat NR-SRF, nilai modulus, *compression set* dan *tear resistance* yaitu 87, 32% dan 24 kg/cm berturut-turut. Pada penggantian CB sebanyak 20phr, nilai modulus menjadi 42. Modulus merupakan sifat fisika bahan jadi karet yang mencerminkan ukuran dan struktur polimer. Efek penggantian CB dengan SRF pada modulus 300% adalah menunjukkan kecenderungan negatif, dimana semakin banyak SRF, nilai modulus 300% juga semakin menurun. Pada 60phr CB nilai modulusnya yaitu 87, sedangkan vulkanisat NR-SRF yang mengandung 50phr CB adalah 82, kemudian terjadi penurunan yang cukup tajam pada pengurangan CB hingga 10 -15 phr. Untuk persyaratan tertentu nilai modulus terlalu kecil tidak dapat digunakan sebagai kompon barang karet yang ideal, terutama di bawah nilai 30 (Cifriadi & Kinasih, 2014). Oleh karena itu, penggantian 20 phr CB dengan SRF adalah titik kritis dimana vulkanisat dapat dijadikan barang jadi karet.

Gambar 2 menunjukkan *trend* perubahan nilai *compression set* pada penambahan SRF 5 phr sampai dengan 20 phr yaitu hanya berkisar pada nilai 30-

33%. Berbeda dengan *trend* perubahan nilai Modulus 300% terhadap penambahan SRF, *compression set* mempunyai kecenderungan yang tidak signifikan berbeda. Hasil yang sama dikemukakan oleh (Y.-P. Wu et al., 2006), yang juga menjelaskan efek *rubberization filler* SRF walaupun lemah dibandingkan dengan *cross linking* adanya CB, akan tetapi efek SRF sebagai bahan pengisi hanya untuk menambah volume vulkanisat, sehingga nilai *compression set*nya cenderung pada kisaran yang sama. Selain itu, semakin tinggi SRF yang menggantikan CB maka densitas akan semakin menurun, mengingat densitas CB lebih tinggi bila dibandingkan dengan pati, sehingga akan menaikkan nilai *compression set* pada vulkanisat NR-SRF (Sae-Oui et al., 2002; Taghvaei-Ganjali et al., 2010).



Gambar 2. Hasil uji *Modulus*, *Tear Resistance*, *Compression Set* pada Vulkanisat NR-SRF dengan Varian Perbandingan CB:SRF.

Tear resistance berkaitan dengan energi pemutusan polimer, dengan adanya ikatan silang yang mencapai tingkat kerapatan tertentu, maka ketahanan sobek akan semakin tinggi. Hasil uji *tear resistance* sesuai Gambar 2 menunjukkan bahwa penambahan pati ke dalam komposit NR-SRF mempunyai kecenderungan menurun landai. Tanpa

penambahan pati dimana CB menjadi *filler reinforcement* yang murni vulkanisat mempunyai *tear resistance* 24 Kg/cm, yang tidak berbeda signifikan dengan loading pati 5phr yaitu 22 Kg/cm, 10 phr yaitu 21 Kg/cm. Hal ini dapat dipahami bahwa kenaikan jumlah SRF akan menaikkan jumlah lubang yang tersisa oleh partikel pati pada permukaan polimer, sehingga permukaan menjadi tidak rata dan kasar yang berefek pada kekuatan *interfacial* antara pati dengan matriks isoprena melemah. Perlu diingat bahwa partikel pati yang diekstrak dari umbi gadung bukan berukuran nano, yaitu sekitar 200 mesh, sehingga homogenitas *rubber compounding* rendah dan *viscoelasticitas* pati melemah.

Berdasarkan kelayakan uji sifat mekanik fisik vulkanisat NR-SRF, dapat disimpulkan bahwa SRF dapat digunakan sebagai pengganti CB secara parsial. Berdasarkan hasil uji kelima parameter tersebut diatas, maka pada penggantian 10 phr CB dengan SRF akan menghasilkan vulkanisat karet NR yang dapat diproses lebih lanjut menjadi barang jadi karet dengan karakteristik mutu tidak terlalu tinggi.

KESIMPULAN

Pati hasil ekstraksi umbi gadung dapat digunakan sebagai filler alternative dalam pembuatan komposit NR. Dalam pembuatan komposit NR-Starch, Resorcinol Formaldehid mempunyai kemampuan bonding agent yang lebih baik dibandingkan dengan Si-69 dan KH-792. Dapat dinyatakan bahwa sekitar 10 phr SRF direkomendasikan untuk mengganti CB dalam pembuatan vulkanisat NR untuk produk tertentu dengan kualitas vulkanisat NR-SRF dengan karakteristik *hardness*: 50-53 Shore A, *tensile strength*: 109 Mpa, *modulus* 300%: 65, *elongation at break*: 470%, *tear resistance*: 21 Kg/cm dan *compression set* sekitar 30%.

SARAN

Mengingat mutu vulkanisat NR-SRF yang belum tinggi, maka perlu digunakan penambahan karet sintesis lain dan dilanjutkan pada uji coba pembuatan barang jadi karet.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterimakasih kepada seluruh anggota atas kerjasama dan bantuannya selama menyelesaikan penelitian ini. Penulis juga berterimakasih kepada Baristand Industri Palembang atas dukungan pendanaan dan fasilitas dalam melaksanakan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Afiq, M., & Azura, A. (2013). Effect of sago starch loadings on soil decomposition of Natural Rubber Latex (NRL) composite films mechanical properties. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 139-149.
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S., & Dufresne, A. (2006). *Waxy maize starch nanocrystals as filler in natural rubber*. Paper presented at the Macromolecular symposia.
- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M., & Herrero, B. (2003). Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer*, 44(8), 2447-2453.
- Ashri, A., Yusof, M. S. M., Jamil, M. S., Abdullah, A., Yusoff, S. F. M., Arip, M. N. M., & Lazim, A. M. (2014). Physicochemical characterization of starch extracted from Malaysian wild yam (*Dioscorea hispida* Dennst.). *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 26(8), 652.
- Cifriadi, A., & Kinasih, N. A. (2014). Perkembangan Industri Nano Filler Untuk Industri Karet Di Indonesia. *Warta Perkaretan*, 33(2), 113-120.
- Kanking, S., Niltui, P., Wimolmala, E., & Sombatsompop, N. (2012). Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural

- rubber compound. *Materials & Design*, 41, 74-82.
- Kumoro, A. C., Retnowati, D. S., & Budiyati, C. S. (2012). Water Solubility, Swelling and Gelatinization Properties of Raw and Ginger Oil Modified Gadung (*Dioscorea hispida* Dennst) Flour. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 4(1), 2854-2860.
- Liu, C., Shao, Y., & Jia, D. (2008). Chemically modified starch reinforced natural rubber composites. *Polymer*, 49(8), 2176-2181.
- Lu, D., Xiao, C., & Xu, S. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express polymer letters*, 3(6), 366-375.
- Medalia, A. (1978). Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. *Rubber chemistry and Technology*, 51(3), 437-523.
- Nakason, C., Kaesman, A., Homsin, S., & Kiatkamjornwong, S. (2001). Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated natural rubber-cassava starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(11), 2803-2813.
- Peterson, S. C. (2012). Evaluating corn starch and corn stover biochar as renewable filler in carboxylated styrene-butadiene rubber composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 44(1), 43-54.
- Rajisha, K., Maria, H., Pothan, L., Ahmad, Z., & Thomas, S. (2014). Preparation and characterization of potato starch nanocrystal reinforced natural rubber nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 67, 147-153.
- Rivai, M. M., & Erhandy, D. (2013). Kebijakan Dan Hukum Persaingan Usaha Yang Sehat: Sinergitas Kawasan Asean Di Era Globalisasi. *Jurnal Liquidity*, 2(2).
- Sae-Oui, P., Rakdee, C., & Thanmathorn, P. (2002). Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(11), 2485-2493.
- Setua, D., Shukla, M., Nigam, V., Singh, H., & Mathur, G. (2000). Lignin reinforced rubber composites. *Polymer Composites*, 21(6), 988-995.
- Sharma, N., Chang, L., Chu, Y., Ismail, H., Ishiaku, U., & Ishak, Z. M. (2001). A study on the effect of pro-oxidant on the thermo-oxidative degradation behaviour of sago starch filled polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 71(3), 381-393.
- Taghvaei-Ganjali, S., Motiee, F., Shakeri, E., & Abbasian, A. (2010). Effect of Amylose/Amylopectin ratio on physico-mechanical properties of rubber compounds filled by starch. *J. Appl. Chem. Res.*, 4, 53-60.
- Wang, Z.-F., Peng, Z., Li, S.-D., Lin, H., Zhang, K.-X., She, X.-D., & Fu, X. (2009). The impact of esterification on the properties of starch/natural rubber composite. *Composites Science and Technology*, 69(11), 1797-1803.
- Wu, Y.-P., Qi, Q., Liang, G.-H., & Zhang, L.-Q. (2006). A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ modification during latex compounding process. *Carbohydrate polymers*, 65(1), 109-113.
- Wu, Y. P., Ji, M. Q., Qi, Q., Wang, Y. Q., & Zhang, L. Q. (2004). Preparation, Structure, and Properties of Starch/Rubber Composites Prepared by Co-Coagulating Rubber Latex and Starch Paste. *Macromolecular rapid communications*, 25(4), 565-570.